

**Структура кристаллических и аморфных полимеров. Надмолекулярные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Три физических состояния аморфных полимеров.**

Лекция 9

- **Структура полимера** - взаимное расположение в пространстве структурных элементов, образующих полимерное тело, их внутреннее строение и взаимодействие между собой.
- **Первичным структурным элементом** в полимерах является **макромолекула**.
- Совокупность макромолекул образует более сложные структурные образования, называемые **надмолекулярной структурой**.

**Надмолекулярная структура (НС) полимеров** - это физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядоченности во взаимном расположении макромолекул.

**По степени упорядоченности элементов НС**

Кристаллические полимеры

- Дальний порядок (упорядоченность сохраняется на больших расстояниях).
- Свойства анизотропны (зависят от направления).
- Устойчивы при низких температурах.

Аморфные полимеры

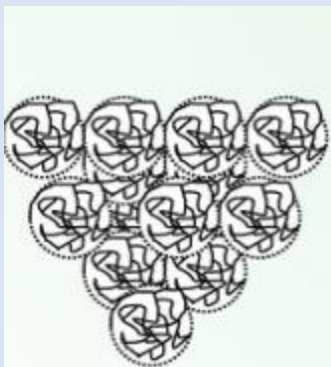
- Ближний порядок (упорядоченность сохраняется лишь на расстояниях, соизмеримых с размерами самих кинетических единиц).
- Свойства изотропны (одинаковы во всех направлениях).
- Устойчивы при высоких температурах.

# Структура аморфных полимеров

## Полимеры с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия

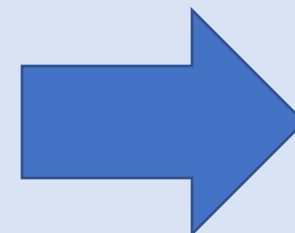
(белки, полисахариды – возможны связи водородные, дисульфидные и др.)

НС представлена в виде агрегации нескольких глобул.



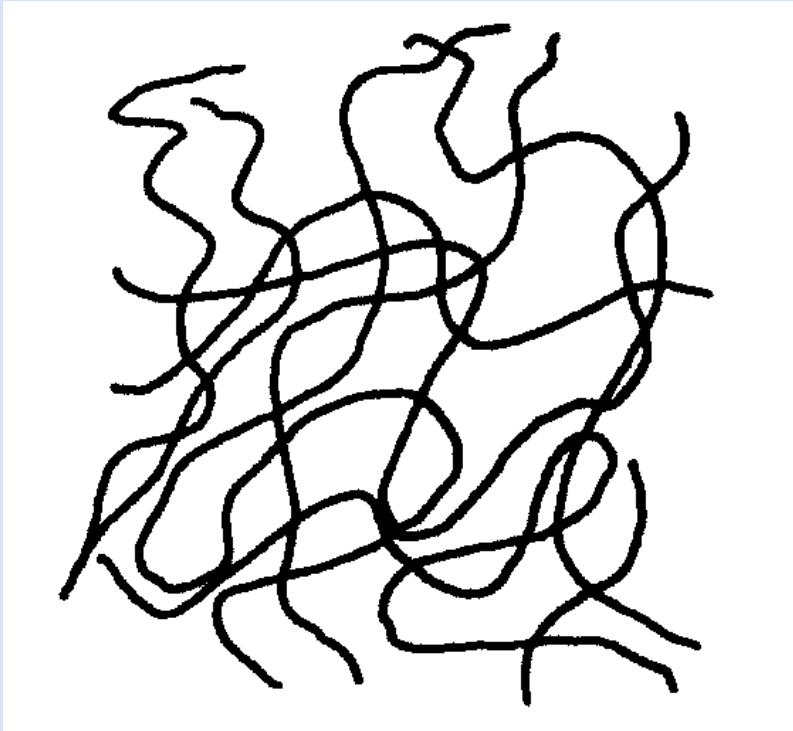
Глобулярная структура

## Полимеры с невысоким уровнем межмолекулярного взаимодействия



# Структура аморфных полимеров

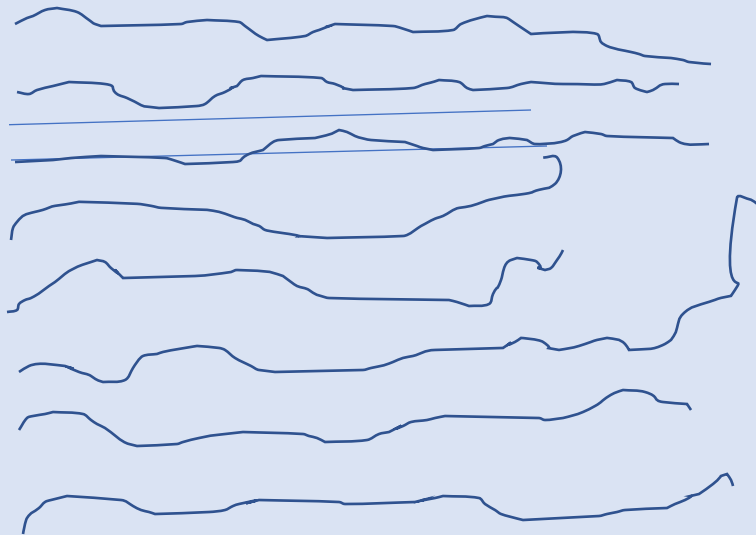
Модель молекулярного войлока или модель Флори



очень длинные и гибкие  
макромолекулы хаотически  
перепутаны между собой подобно  
нитям в войлоке

# Структура аморфных полимеров

## «Пачечная» модель Каргина



для оптимальной упаковки длинных цепных молекул в аморфных полимерах существуют упорядоченные области в виде **межмолекулярных пачек (ММП)**, образованных параллельно ориентированными соседними макромолекулами развернутой вытянутой конформации. Следовательно, основным структурным элементом линейных гибкоцепных полимеров в аморфном состоянии является не собственно макромолекула, а ММП или другая надмолекулярная структура, в составе которой отдельные макромолекулы теряют свою индивидуальность.

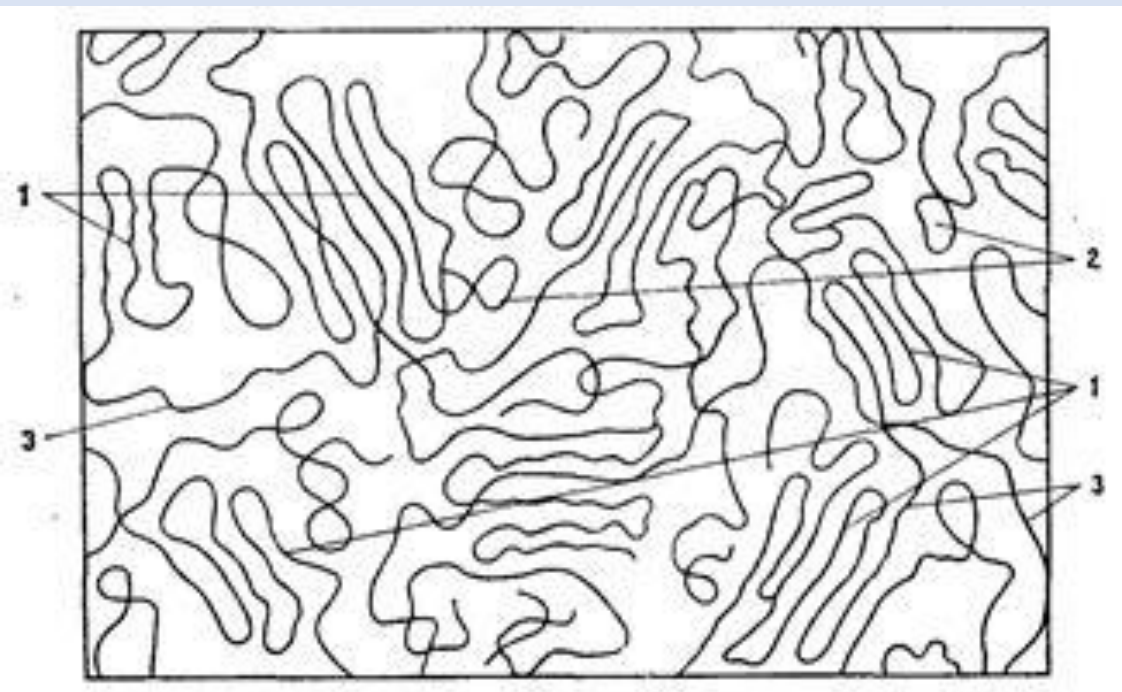
# Структура аморфных полимеров

## Модель Вайнштейна



аморфный полимер состоит из участков размером 20 – 40А с почти правильной (параллельной) укладкой макромолекул.

# Структура аморфных полимеров



- 1 — упорядоченный домен;
- 2 — междоменное пространство;
- 3 — "проходные" макромолекулы

## Модель Иеха или доменная модель.

Характеризуется наличием упорядоченных областей - **доменов** («зерен»), образованных макромолекулами, имеющие складчатые конформации.

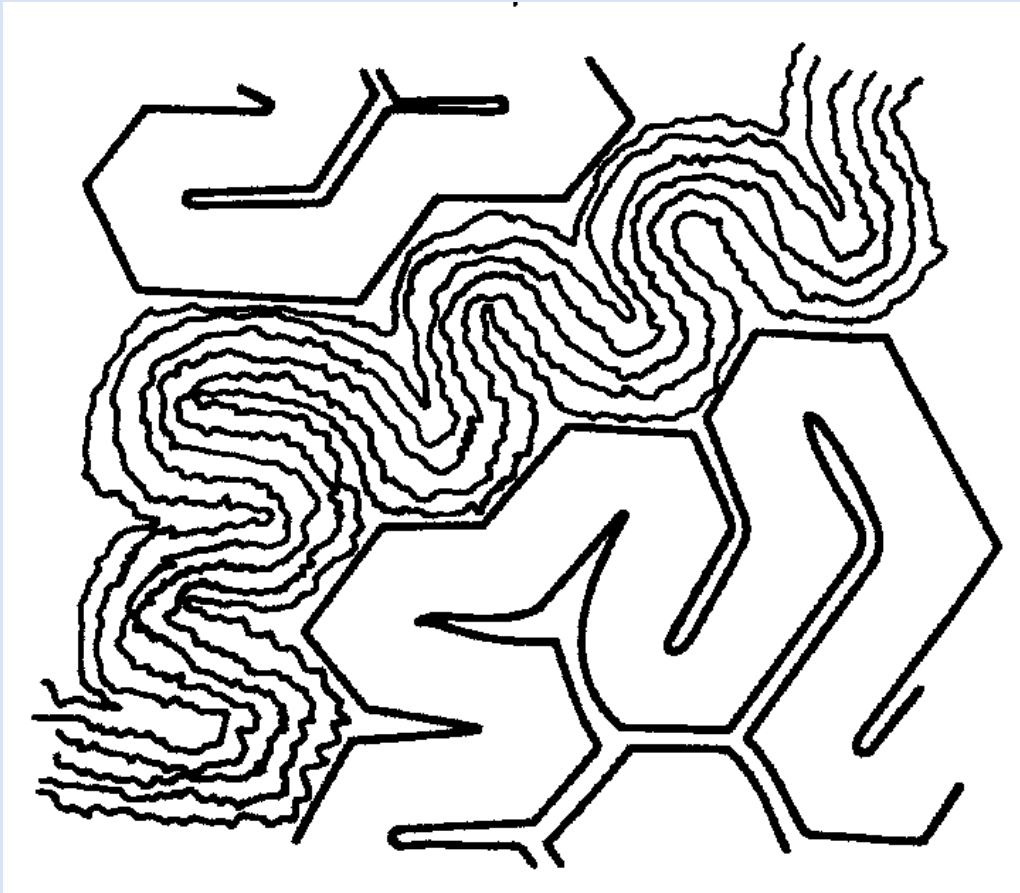
Домены соединяются между собой с помощью проходных цепей. Междоменные области состоят из звеньев неупорядоченно расположенных цепей, а также включают в себя проходные цепи и свободные концы цепей, не вошедшие в домены.



# Структура аморфных полимеров

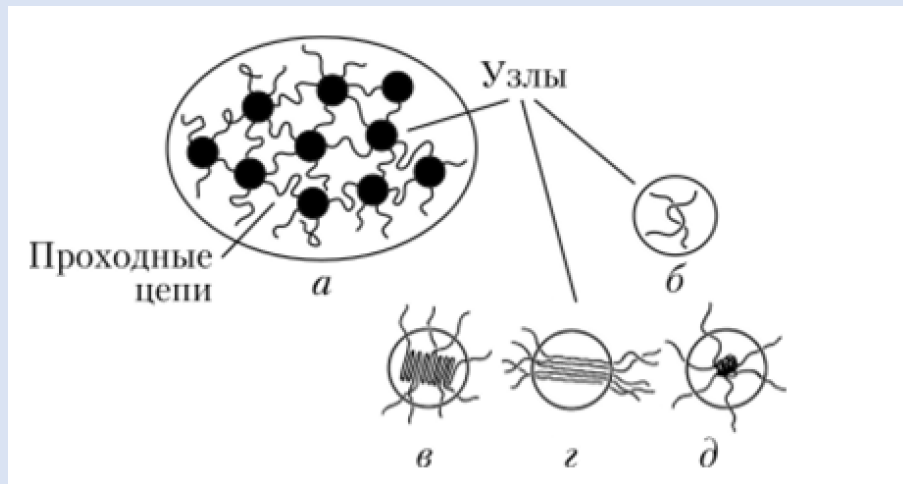
## Модель Печхольда

модель с высокой организацией макромолекул в гибкие пучки.



# Структура аморфных полимеров

## Кластерная модель

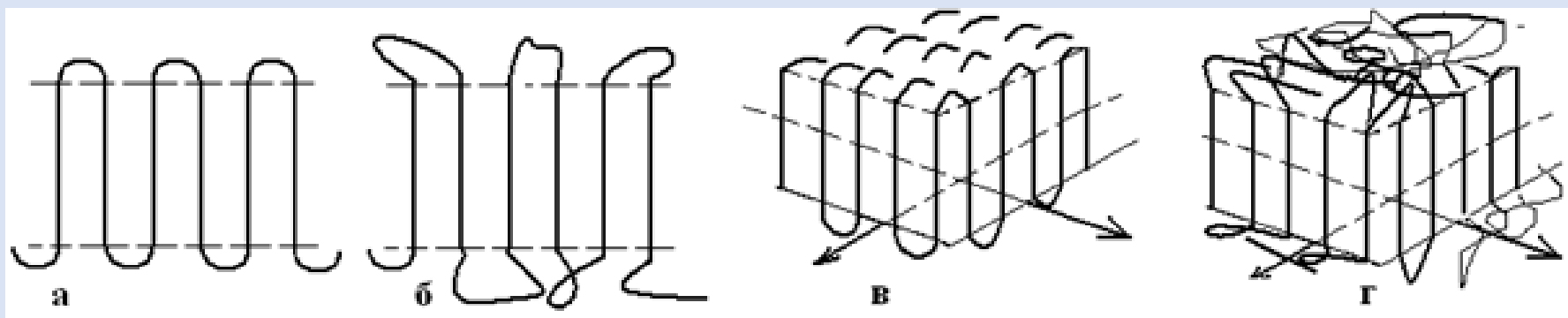


Кластеры - это области, которые по степени упорядоченности и плотности упаковки занимают промежуточное положение между кристаллитами и основной неупорядоченной полимерной матрицей. Кластеры могут иметь складчатую конформацию (модель Иеха) или состоять из развернутых полимерных цепей. Кластеры являются флуктуационными образованиями с определенным временем жизни (при повышенной температуре оно уменьшается, при пониженной увеличивается и при регулярном строении полимерных молекул возможно дальнейшее упорядочивание структуры, приводящее к кристаллизации полимера).

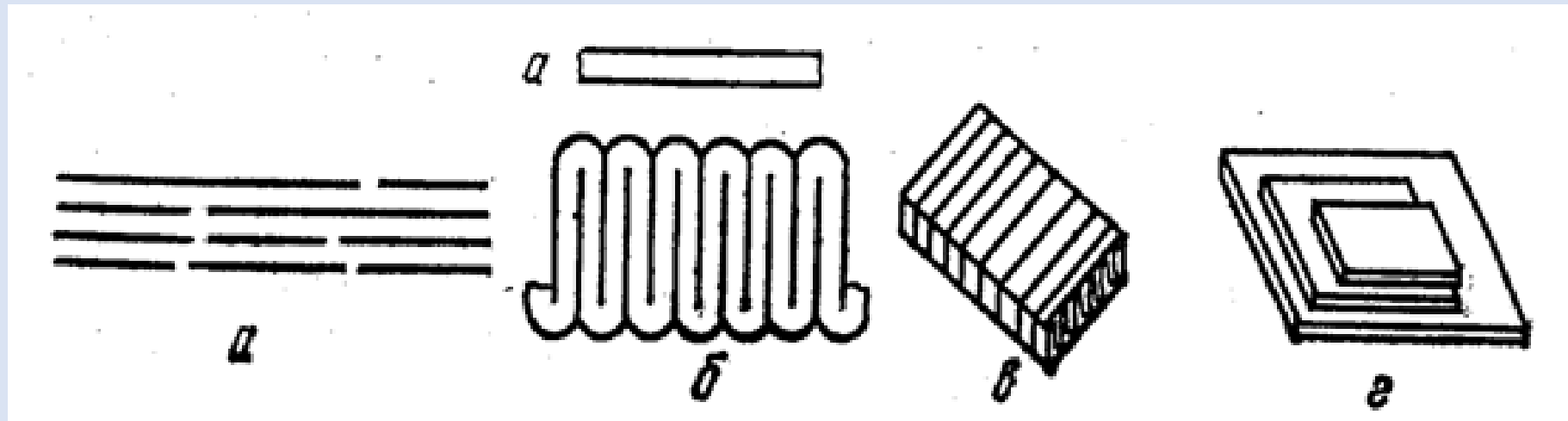
**Кластеры представляют собой переходный тип структуры от аморфной к кристаллической.**

# Структура кристаллических полимеров.

**Ламель** - первичная надмолекулярная структура кристаллических полимеров.



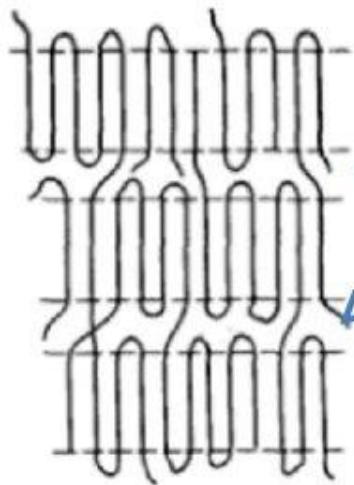
Складывание макромолекул в ламелях: а, в – регулярное, б, г – нерегулярное.



Стадии кристаллизации полимера:

а - пачка; б – лента; в - пластина; г – пластинчатый кристалл

## Надмолекулярная структура полимеров

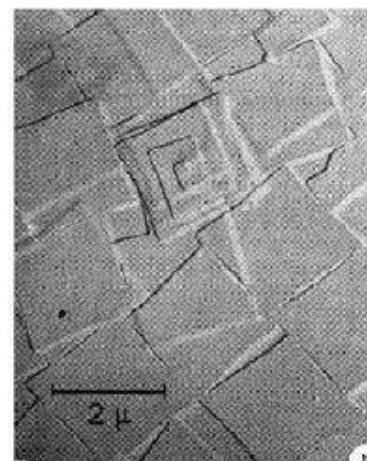
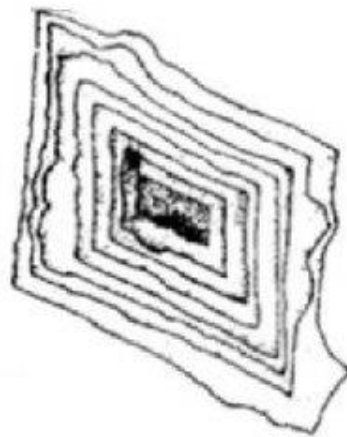
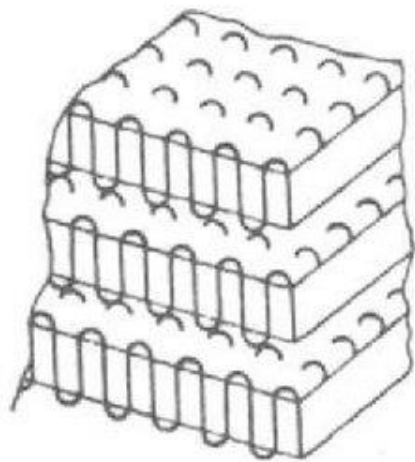


### Аморфная прослойка:

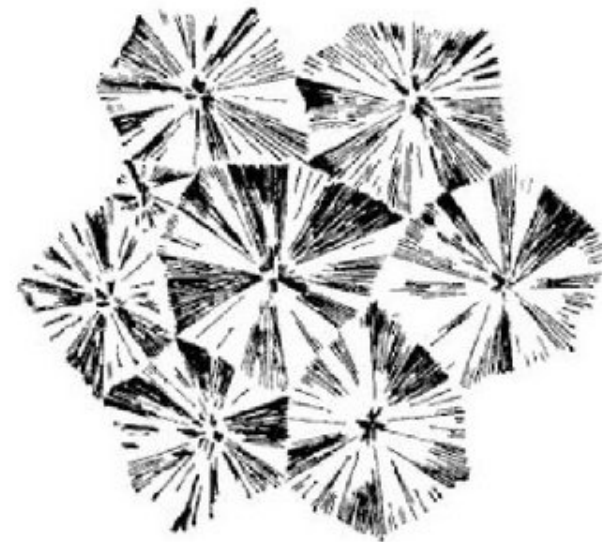
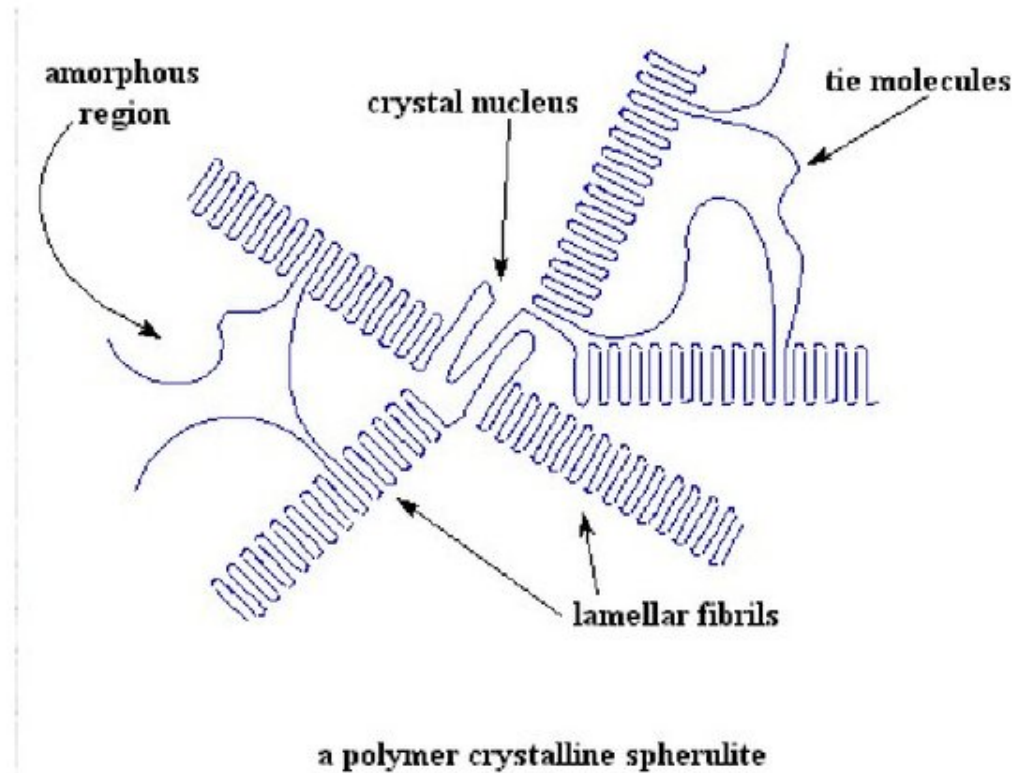
проходные цепи, петли, концы макромолекул.

Проходные цепи участвуют в образовании нескольких ламелей, прочно связывают их между собой

**На основе ламелей** строятся более сложные надмолекулярные структуры (пластинчатые, глобулярные, кристаллы типа шиш-кебаб).



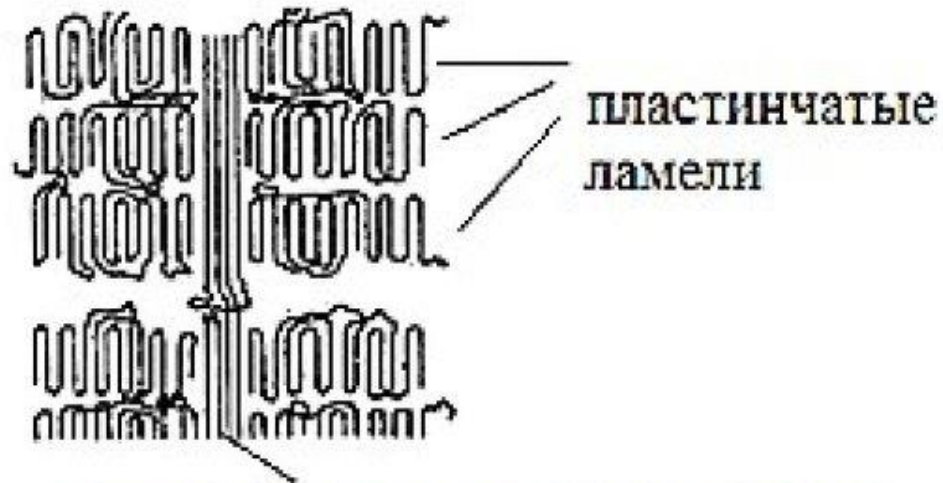
**Сферолит** - трехмерное кристаллическое образование со сферической симметрией, состоит из фибриллярных кристаллитов, растущих из единого центра - зародыша кристаллизации.



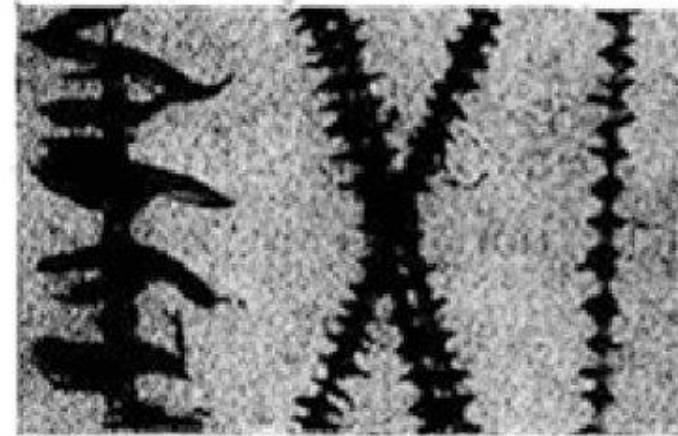
Фрагмент сферолитной структуры кристаллического термопласта (полипропилена)

Размеры сферолитов могут колебаться в широких пределах - от десятков микрон до нескольких миллиметров.



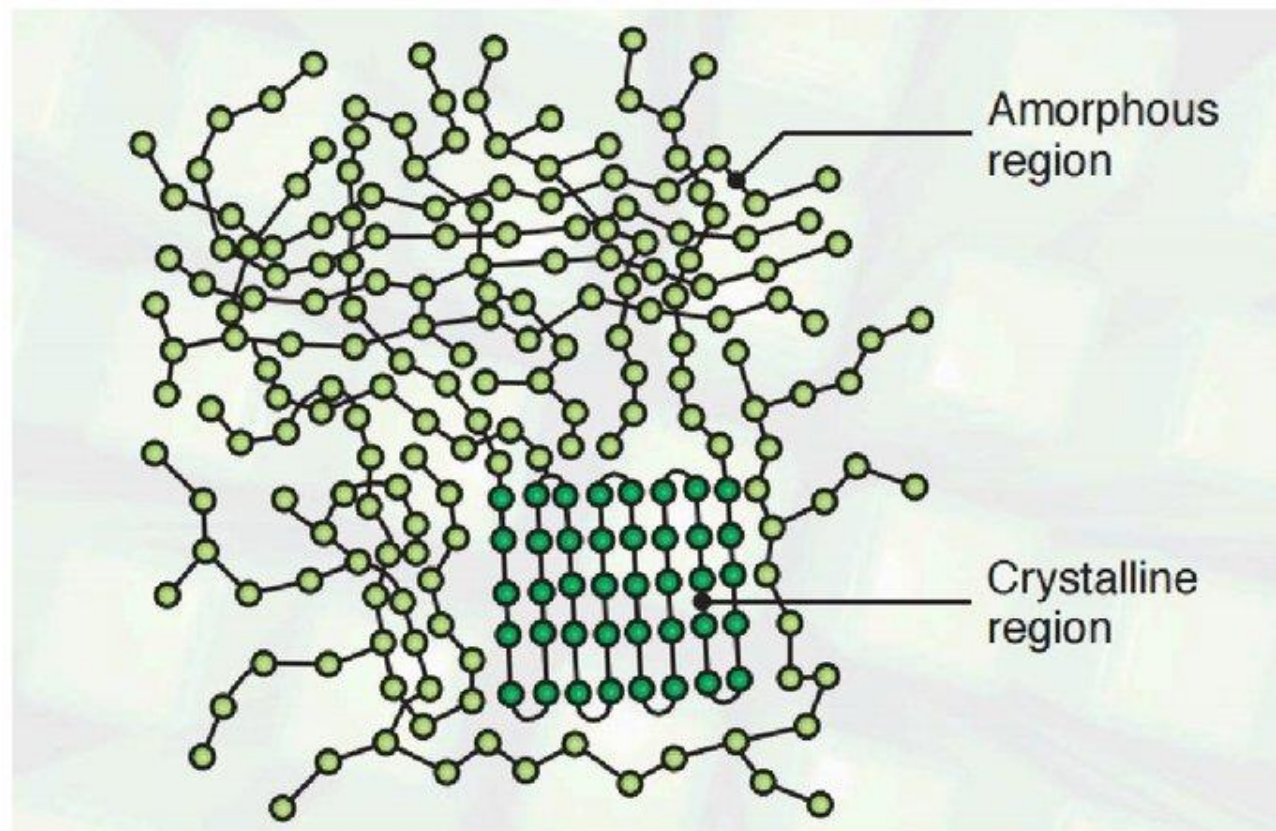


кристаллиты с выпрямленными  
цепями



кристаллы типа "шиш-кебаб"

**Степень кристалличности полимеров** (отношение объема кристаллической фазы к общему объему полимера) составляет от **20 до 80 %**

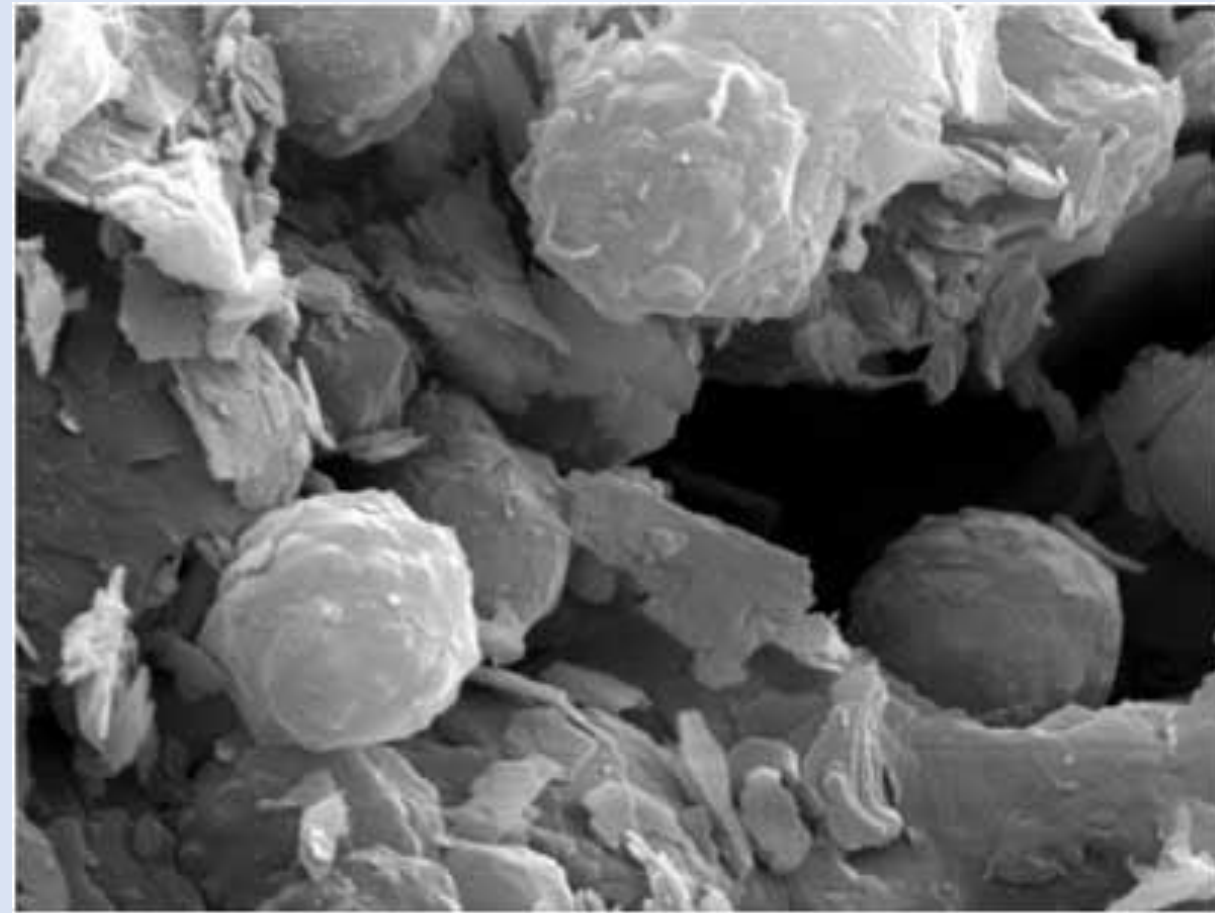


"аморфный и кристаллические области в полимере. Следует отметить, что кристаллическая область (кристаллитов) имеет упорядоченное расположение молекул. Чем выше степень кристалличности, тем тверже, жестче, и менее пластичным является полимер ... "





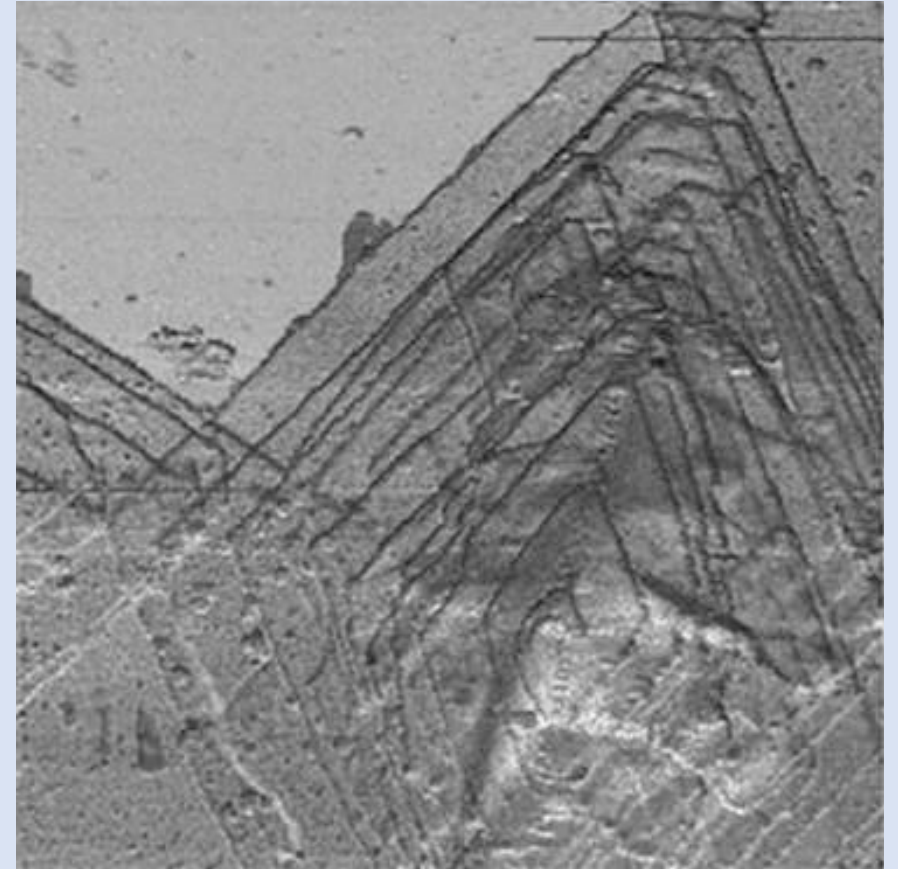
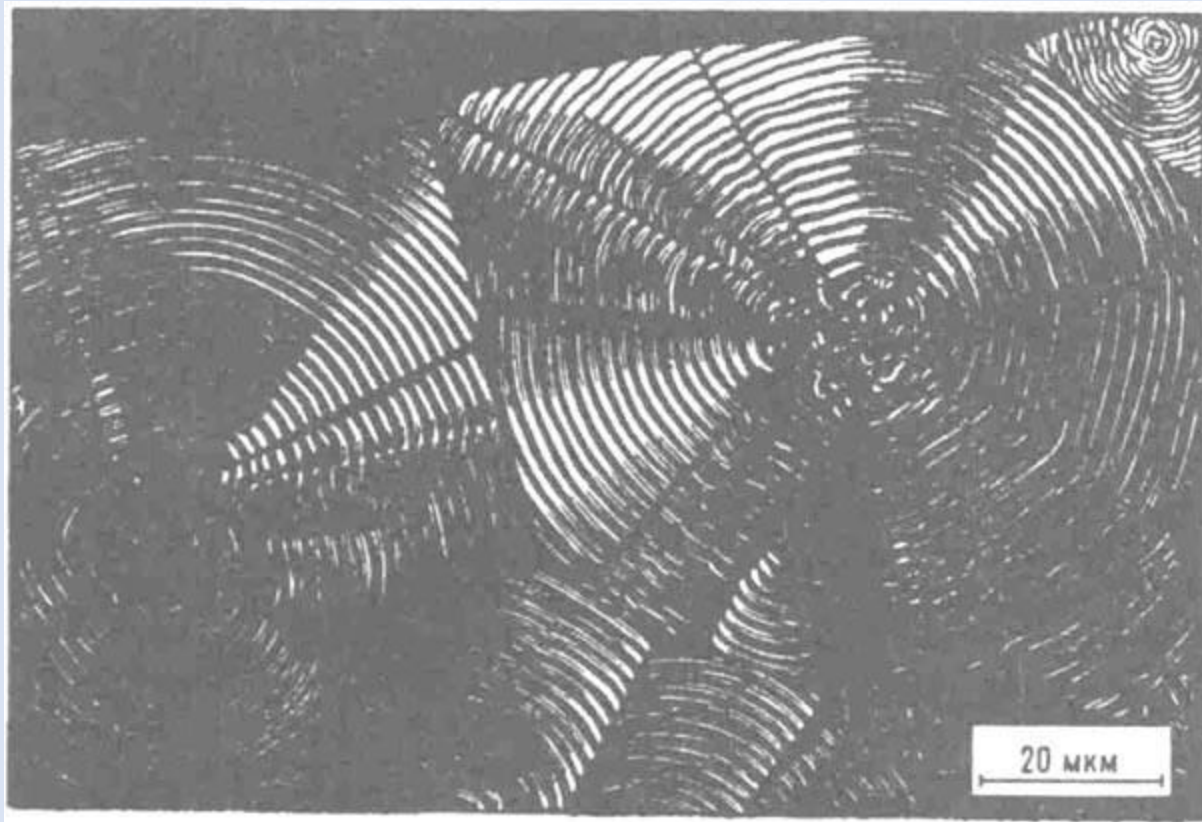
Дендриты



7µm

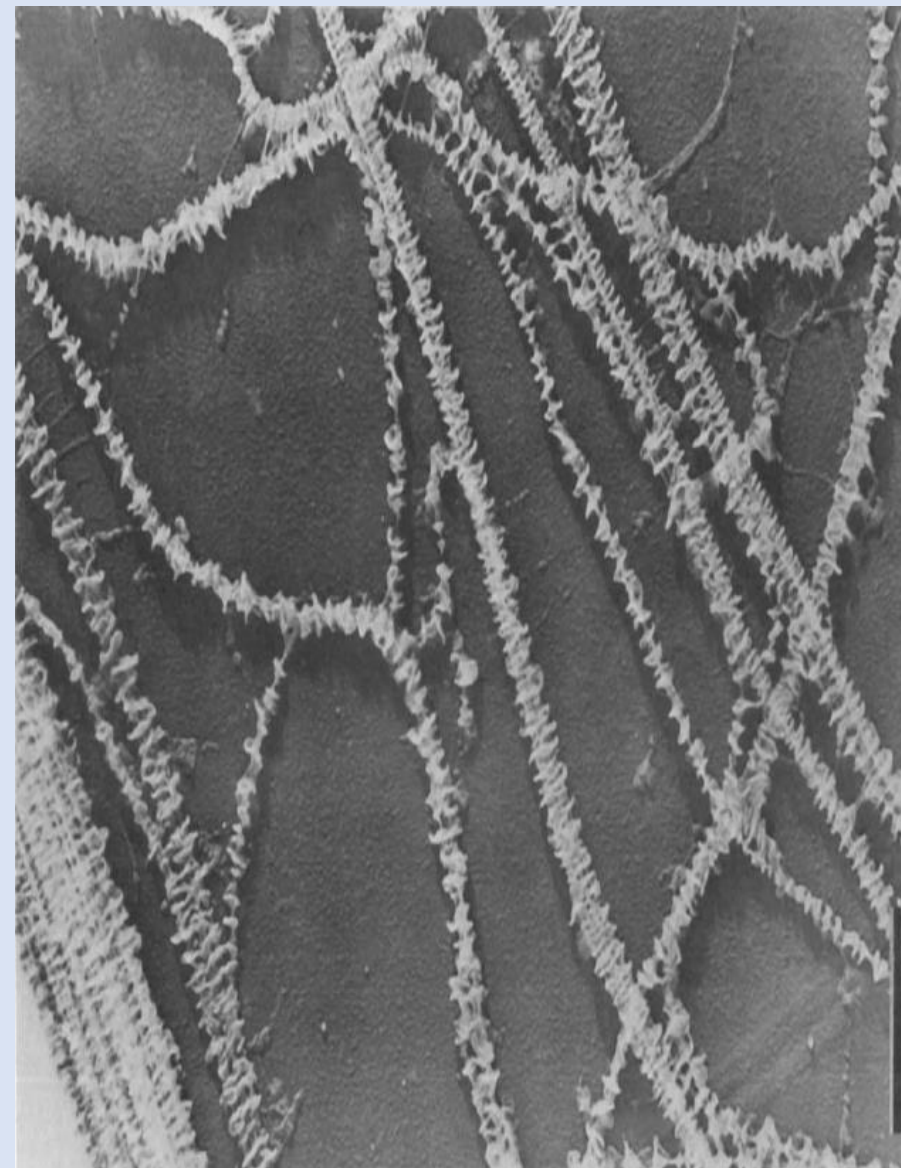
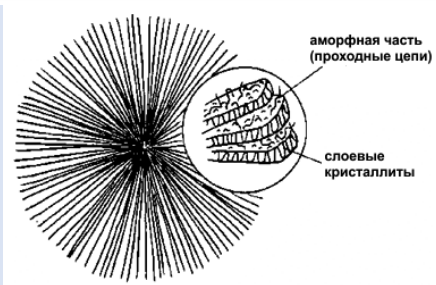
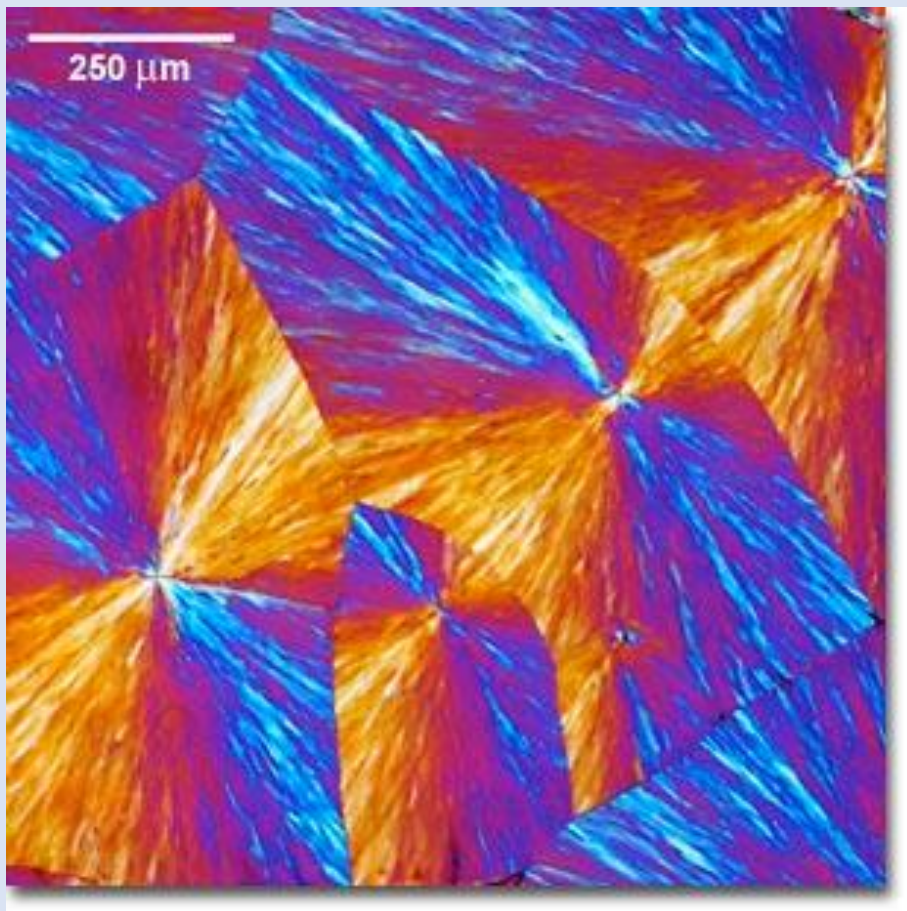
biofile.ru

Сферолиты графита





сферолиты



фибриллы

# ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ

## ФАЗА

### С точки зрения **ТЕРМОДИНАМИКИ**

совокупность гомогенных частей в гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела, отличающихся от них составом и свойствами

### С точки зрения **СТРУКТУРЫ**

фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул

#### **кристаллическое**

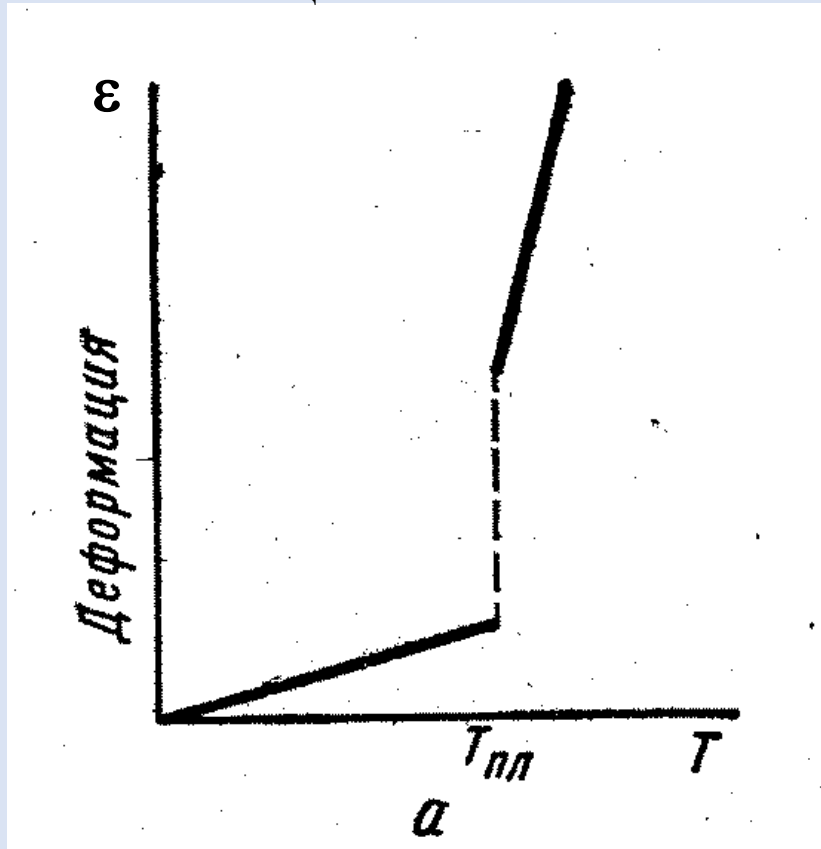
трехмерный дальний порядок  
(кристаллическая решетка)

#### **аморфное**

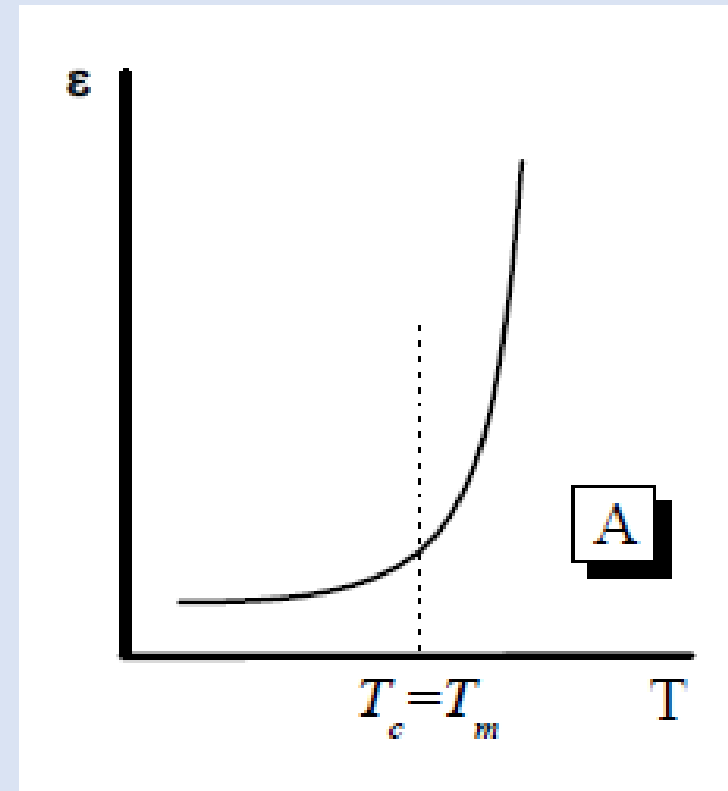
ближний порядок  
(отсутствие кристаллической решетки)

# Термомеханические кривые

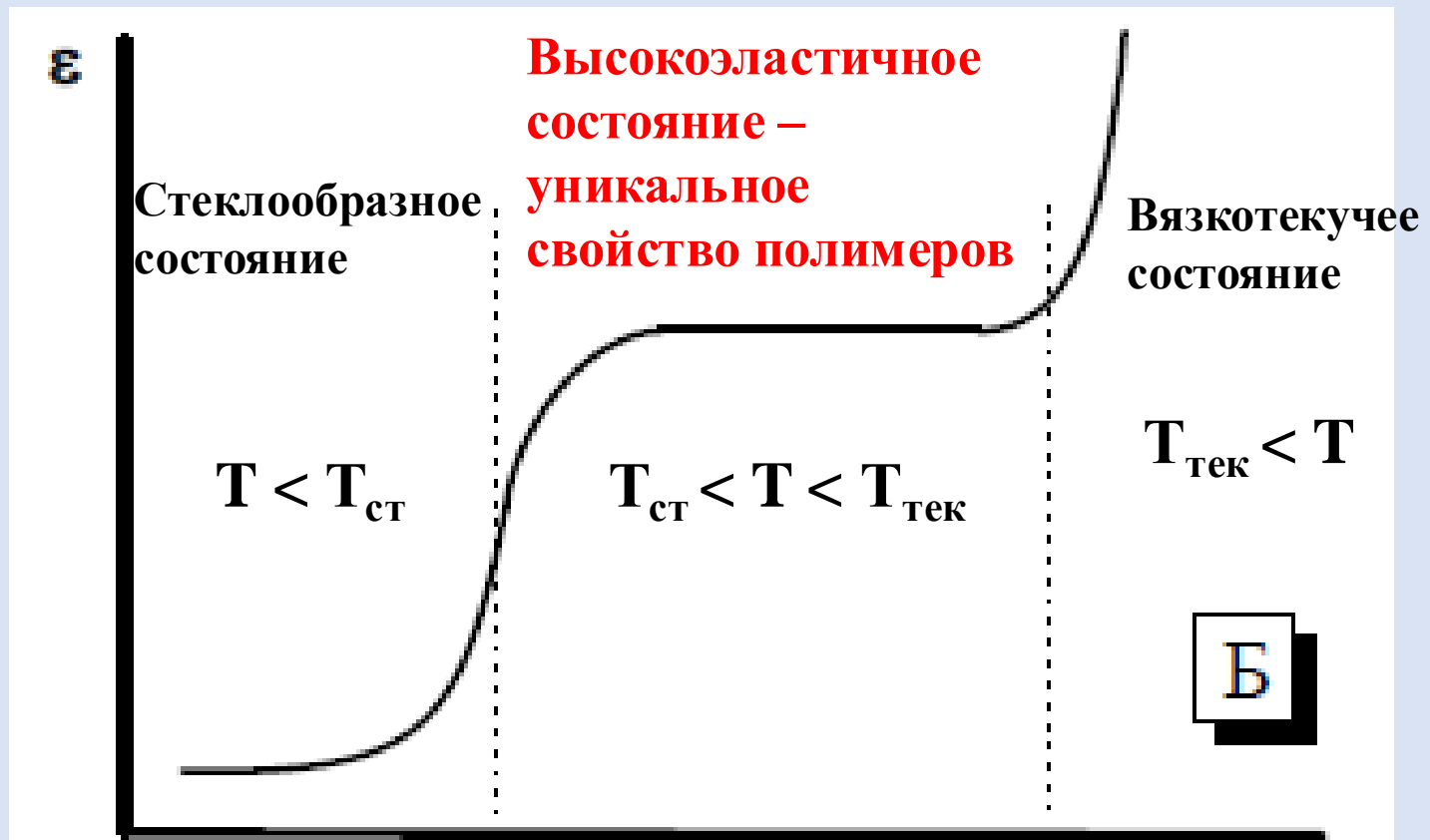
Низкомолекулярное  
кристаллическое  
вещество



Низкомолекулярное  
аморфное вещество



# Термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров



*Небольшие по величине упругие обратимые деформации,  $E$ - велико*

$T_{ст}$

*Большие по величине упругие обратимые деформации,  $E$ - мало*

$T_{тек}$

*Необратимые деформации (течение)*

$T_{ст.}$  – температура стеклования;  $T_{тек}$  – температура текучести

## Структурные особенности макромолекул.

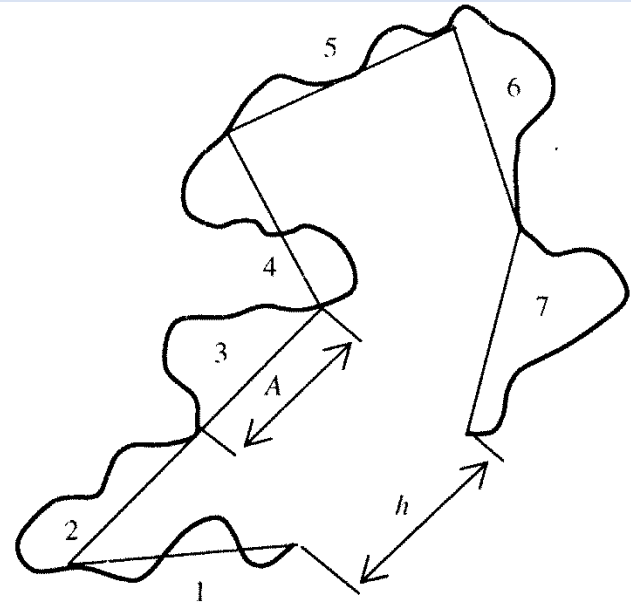
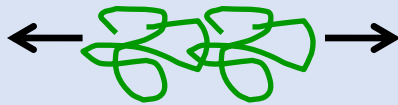


Рис. 2.13. Независимые сегменты цепи.

Из-за гибкости полимерная цепь разделяется на СЕГМЕНТЫ – отрезки цепи, которые могут двигаться независимо друг от друга. Поэтому можно выделить две структурные единицы в макромолекуле – сегмент и саму макромолекулу. Понятно, что энергия активации перемещения сегмента меньше энергии активации перемещения макромолекулы в целом

$$E_a(\text{сегмент}) < E_a(\text{клубок})$$

$$kT < E_a(\text{сегмент})$$

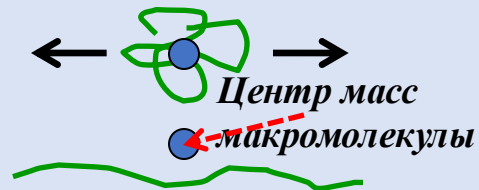


Стеклообразное состояние

$E$  – велико,  $\varepsilon$  - мало

Пластмассы или стекла

$$E_a(\text{сегмент}) < kT < E_a(\text{клубок})$$

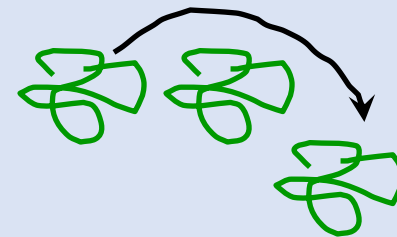


Высокоэластичное состояние

$E$  – мало,  $\varepsilon$  - велико

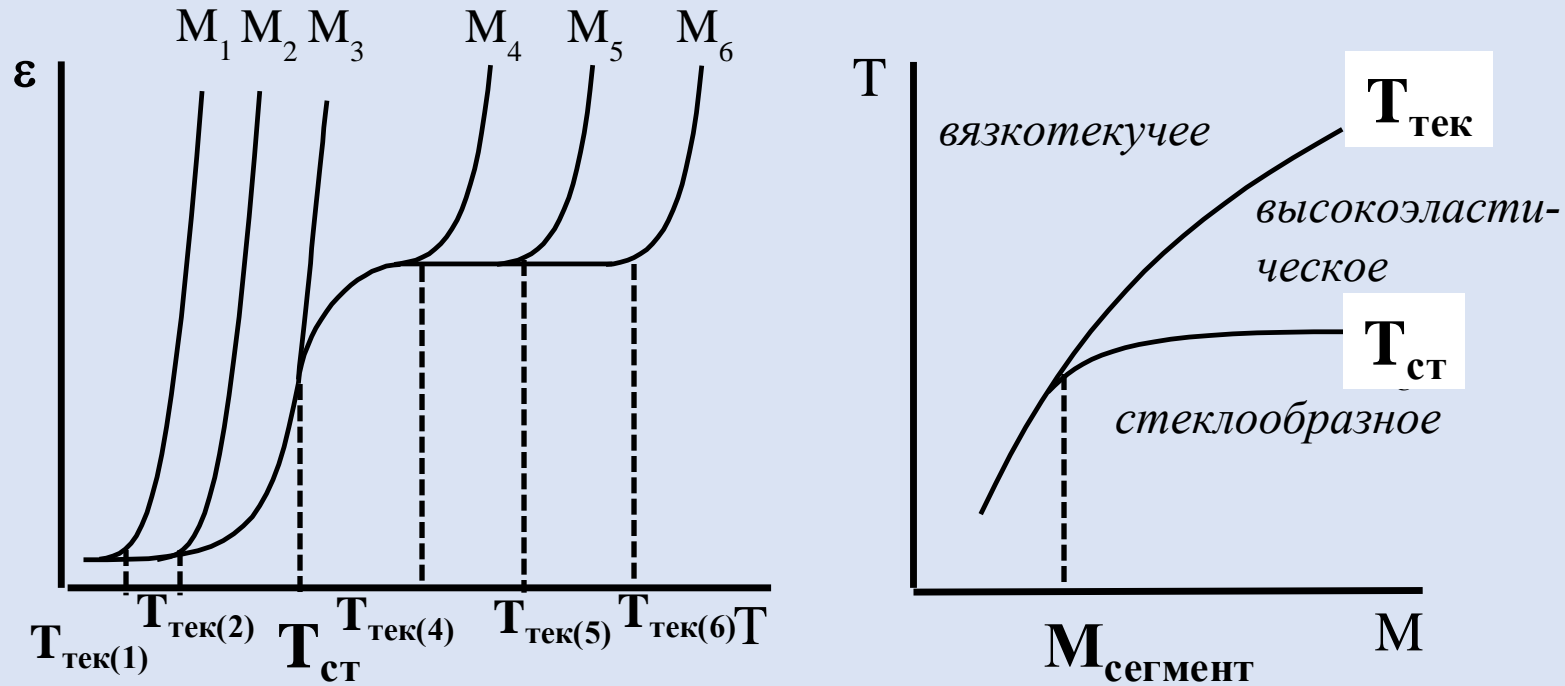
Эластомеры (каучуки)

$$E_a(\text{клубок}) < kT$$



Вязкотекучее состояние

## Влияние молекулярной массы полимера на характер термомеханических кривых.



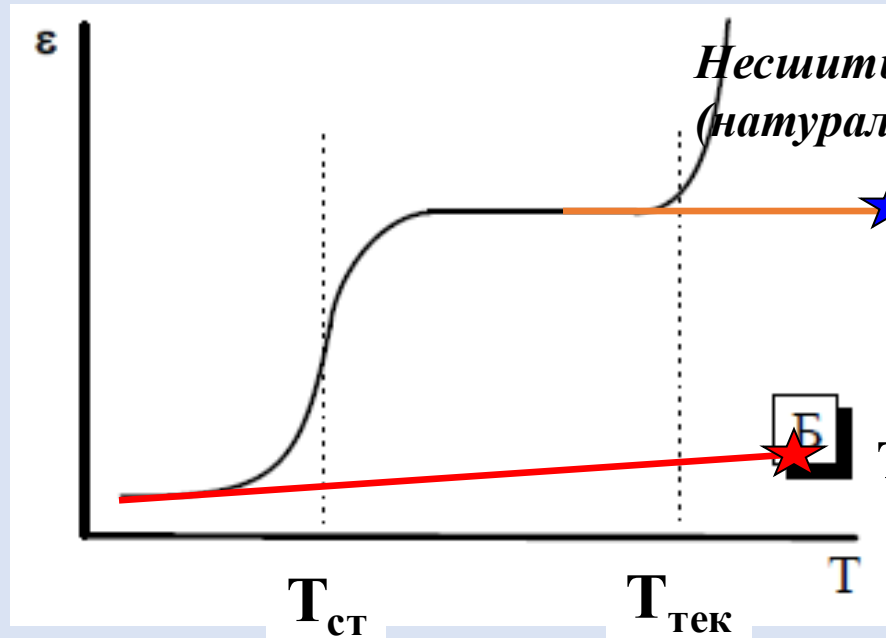
$M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$  молекулярная масса полимера одной и той же химической структуры

$$T_{ст(1)} < T_{ст(2)} < T_{ст(3)} = T_{ст(4)} = T_{ст(5)} = T_{ст(6)}$$

$$T_{тек(1)} < T_{тек(2)} < T_{тек(3)} < T_{тек(4)} < T_{тек(5)} < T_{тек(6)}$$

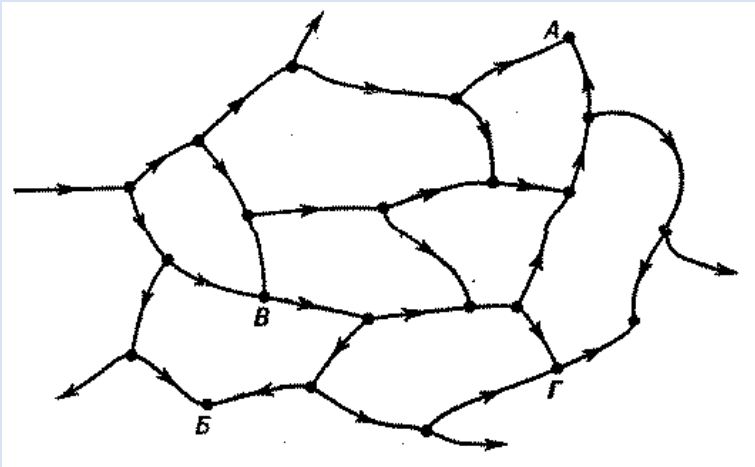


# Влияние сшивания (вулканизации) на форму термомеханических кривых аморфных полимеров



Слабосшитый,  $M_{сш} > M_{сегм}$ , (резина)

Сильносшитый,  $M_{сш} < M_{сегм}$ , (эбонит)

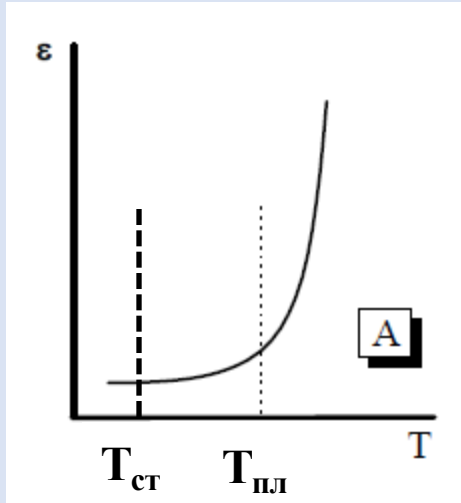


$T_{хим\ разл}$  – температура термического разложения полимера;

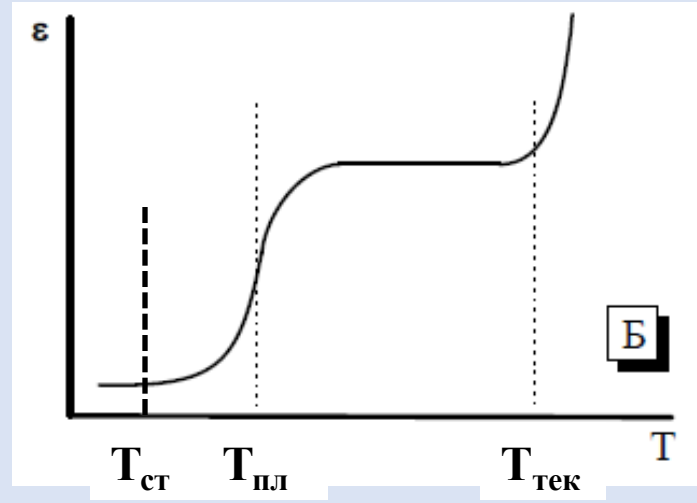
$M_{сш}$  – масса отрезка цепи между сшивками;

$M_{сегм}$  – молекулярная масса кинетического сегмента

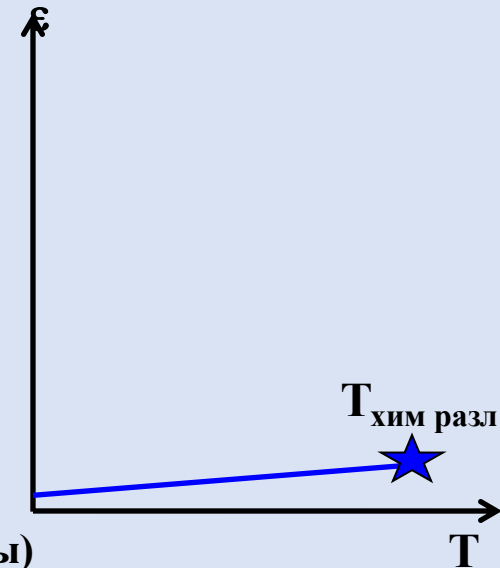
# Термомеханические кривые для кристаллических полимеров



$T_{тек} < T_{пл}$   
(меньшие молекулярные массы)



$T_{пл} < T_{тек}$  (большие молекулярные массы)



$T_{хим разл} < T_{пл}$  (целлюлоза)

## Характеристики состояний полимеров

Релаксационное (деформационное) состояние	Вязкотекучее	Высокоэластическое	Стеклообразное	Кристаллическое
Агрегатное состояние	<b>Жидкое</b>	<b>Твердое</b>		
Фазовое состояние	Аморфное			Кристаллическое (аморфно-кристаллическое)
Характеристика полимера по отношению к деформирующему усилию	Мягкое, податливое		Жесткое	
Масштабы деформаций и их обратимость	Большие необратимые (пластические, $\varepsilon_{\text{пласт}}$ )	Большие обратимые (высокоэластические, $\varepsilon_{\text{вэл}}$ )	Малые обратимые (упругие, $\varepsilon_{\text{упр}}$ )	
Характер изменений деформации $\varepsilon$ со временем $\tau$ под действием постоянного усилия изотермических условиях	$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\infty};$ $d\varepsilon/d\tau > 0$	$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_p,$ после чего $d\varepsilon/d\tau = 0$	$\varepsilon = \text{const}$ (в ТМА обычно принимается $\varepsilon = 0$ )	